

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-102316

(P2001-102316A)

(43) 公開日 平成13年4月13日 (2001.4.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/208		H 0 1 L 21/208	D 4 G 0 7 7
C 3 0 B 29/38		C 3 0 B 29/38	D 5 F 0 4 1
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	C 5 F 0 5 3
H 0 1 S 5/323		H 0 1 S 5/323	5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-277045

(22) 出願日 平成11年9月29日 (1999.9.29)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(71) 出願人 599137389

島田 昌彦

宮城県仙台市青葉区貝ヶ森3-29-5

(71) 出願人 599138526

山根 久典

宮城県仙台市宮城野区鶴ヶ谷1-12-4

(74) 代理人 100090240

弁理士 植本 雅治

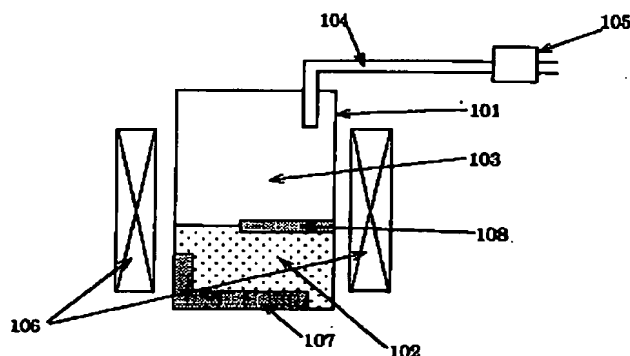
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶成長方法および結晶成長装置およびIII族窒化物結晶および半導体デバイス

## (57) 【要約】

【課題】 高性能の発光ダイオードやLED等のデバイスを作製するための実用的な大きさのIII族窒化物結晶および半導体デバイスを提供し、また、このようなIII族窒化物結晶を成長させることの可能な結晶成長方法および結晶成長装置を提供する。

【解決手段】 NaとGaの混合融液中107及び混合融液表面108で、窒素ガス或いは窒素ガスから供給された融液中の窒素成分とGaとが反応することで、継続的なGa-N結晶が成長し、結晶サイズの大きなものを得ることが可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応容器内で、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中あるいは金属融液表面において、少なくともⅢ族金属元素を含む物質と少なくとも窒素元素を含む物質とから、Ⅲ族金属元素と窒素元素とにより構成されるⅢ族窒化物を結晶成長させることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中或いは金属融液表面に、Ⅲ族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物からⅢ族金属成分が供給されることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項 3】 請求項 2 記載の結晶成長方法において、Ⅲ族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物を、反応容器の外部より供給することを特徴とする結晶成長方法。

【請求項 4】 請求項 2 記載の結晶成長方法において、Ⅲ族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中に含まれていることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項 5】 請求項 2 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載の結晶成長方法において、Ⅲ族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、Ⅲ族窒化物結晶が成長する領域とは空間的に分離した領域に存在することを特徴とする結晶成長方法。

【請求項 6】 請求項 5 記載の結晶成長方法において、Ⅲ族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が存在する領域の温度と、Ⅲ族窒化物結晶が成長する領域の温度とが異なっていることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項 7】 請求項 2 乃至請求項 6 のいずれか一項に記載の結晶成長方法において、Ⅲ族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、Ⅲ族窒化物結晶が成長する温度付近で分解あるいは溶解もしくは金属融液中に溶解することを特徴とする結晶成長方法。

【請求項 8】 請求項 2 乃至請求項 7 のいずれか一項に記載の結晶成長方法において、Ⅲ族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、Ⅲ族金属元素と他の元素とにより構成される合金であることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項 9】 請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか一項に記載の結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金属がアルカリ金属であることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項 10】 請求項 9 記載の結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金属であるアルカリ金属が Na であることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項 11】 請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか一項に記載の結晶成長方法を用いてⅢ族窒化物結晶の結

晶成長を行うことを特徴とする結晶成長装置。

【請求項 12】 請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか一項に記載の結晶成長方法を用いて結晶成長させたⅢ族窒化物結晶。

【請求項 13】 請求項 12 記載のⅢ族窒化物結晶を用いて作製された半導体デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、結晶成長方法および結晶成長装置およびⅢ族窒化物結晶および半導体デバイスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、紫～青～緑色光源として用いられている InGaAlN 系(Ⅲ族窒化物)デバイスは、そのほとんどがサファイアあるいは SiC 基板上に MO-CVD 法(有機金属化学気相成長法)や MBE 法(分子線結晶成長法)等を用いた結晶成長により作製されている。サファイアや SiC を基板として用いる場合には、Ⅲ族窒化物との熱膨張係数差や格子定数差が大きいことに起因する結晶欠陥が多くなる。このために、デバイス特性が悪く、例えば発光デバイスの寿命を長くすることが困難であったり、動作電力が大きくなったりするという問題がある。

【0003】さらに、サファイア基板の場合には絶縁性であるために、従来の発光デバイスのように基板側からの電極取り出しが不可能であり、結晶成長した窒化物半導体表面側からの電極取り出しが必要となる。その結果、デバイス面積が大きくなり、高コストにつながるという問題がある。また、サファイア基板上に作製したⅢ族窒化物半導体デバイスは劈開によるチップ分離が困難であり、レーザダイオード(LD)で必要とされる共振器端面を劈開で得ることが容易ではない。このため、現在はドライエッチングによる共振器端面形成や、あるいはサファイア基板を 100 μm 以下の厚さまで研磨した後、劈開に近い形で共振器端面形成を行なっている。この場合にも、従来の LD のような共振器端面とチップ分離を単一工程で、容易に行なうことが不可能であり、工程の複雑化ひいてはコスト高につながる。

【0004】この問題を解決するために、サファイア基板上にⅢ族窒化物半導体膜を選択横方向成長やその他の工夫を行なうことで、結晶欠陥を低減させることが提案されている。

【0005】例えば文献「Japanese Journal of Applied Physics Vol.36 (1997) Part 2, No.12A, L1568-1571」(以下、第 1 の従来技術と称す)には、図 6 に示すようなレーザダイオード(LD)が示されている。図 6 のレーザダイオードは、MO-VPE(有機金属気相成長)装置にてサファイア基板 1 上に GaN 低温バッファ層 2 と GaN 層 3 を順次成長した後に、選択成長用の SiO<sub>2</sub> マスク 4 を形成する。この SiO<sub>2</sub> マスク

4は、別のCVD(化学気相堆積)装置にてSiO<sub>2</sub>膜を堆積した後に、フォトリソグラフィ、エッチング工程を経て形成される。次に、このSiO<sub>2</sub>マスク4上に再度、MO-VP E装置にて20μmの厚さのGaN膜3'を成長することで、横方向にGaNが選択成長し、選択横方向成長を行わない場合に比較して結晶欠陥を低減させている。さらに、その上層に形成されている変調ドーピング超格子層(MD-SLS)5を導入することで、活性層6へ結晶欠陥が延びることを防いでいる。この結果、選択横方向成長および変調ドーピング超格子層を用いない場合に比較して、デバイス寿命を長くすることが可能となる。

【0006】この第1の従来技術の場合には、サファイア基板上にGaN膜を選択横方向成長しない場合に比べて、結晶欠陥を低減させることが可能となるが、サファイア基板を用いることによる、絶縁性と劈開に関する前述の問題は依然として残っている。さらには、SiO<sub>2</sub>マスク形成工程を挟んで、MO-VP E装置による結晶成長が2回必要となり、工程が複雑化するという問題が新たに生じる。

【0007】また、別の方法として、例えば文献「Applied Physics Letters, Vol.73, No.6, P832-834 (1998)」(以下、第2の従来技術と称す)には、GaN厚膜基板を応用することが提案されている。この第2の従来技術では、前述の第1の従来技術の20μmの選択横方向成長後に、H-VP E(ハイドライド気相成長)装置にて200μmのGaN厚膜を成長し、その後、この厚膜成長したGaN膜を150μmの厚さになるように、サファイア基板側から研磨することにより、GaN基板を作製する。このGaN基板上にMO-VP E装置を用いて、LDデバイスとして必要な結晶成長を順次行ない、LDデバイスを作製する。この結果、結晶欠陥の問題に加えて、サファイア基板を用いることによる絶縁性と劈開に関する前述の問題点を解決することが可能となる。

【0008】しかしながら、第2の従来技術は、第1の従来技術よりもさらに工程が複雑になっており、より一層のコスト高となる。また、第2の従来技術の方法で200μmものGaN厚膜を成長させる場合には、基板であるサファイアとの格子定数差および熱膨張係数差に伴う応力が大きくなり、基板の反りやクラックが生じるという問題が新たに発生する。

【0009】この問題を回避するために、特開平10-256662号では、厚膜成長する元の基板(サファイアとスピネル)の厚さを1mm以上とすることが提案されている。このように、厚さ1mm以上の基板を用いることにより、200μmの厚膜のGaN膜を成長させても、基板の反りやクラックを生じさせないようにしている。しかしながら、このように厚い基板は、基板自体のコストが高く、また研磨に多くの時間を費やす必要があ

り、研磨工程のコストアップにつながる。すなわち、厚い基板を用いる場合には、薄い基板を用いる場合に比べて、コストが高くなる。また、厚い基板を用いる場合には、厚膜のGaN膜を成長した後は基板の反りやクラックが生じないが、研磨の工程で応力緩和し、研磨途中で反りやクラックが発生する。このため、厚い基板を用いても容易に、結晶品質の高いGaN基板を大面積化で作製することはできない。

【0010】一方、文献「Journal of Crystal Growth, Vol.189/190, p.153-158 (1998)」(以下、第3の従来技術と称す)には、GaNのバルク結晶を成長させ、それをホモエピタキシャル基板として用いることが提案されている。この技術は、1400~1700℃の高温、および数10kbarもの超高圧の窒素圧力中で、液体GaからGaNを結晶成長させる手法となっている。この場合には、このバルク成長したGaN基板を用いて、デバイスに必要なIII族窒化物半導体膜を成長することが可能となる。従って、第1および第2の従来技術のように工程を複雑化させることなく、GaN基板を提供できる。

【0011】しかしながら、第3の従来技術では、高温、高圧中での結晶成長が必要となり、それに耐えうる反応容器が極めて高価になるという問題がある。加えて、このような成長方法をもってしても、得られる結晶の大きさは高々1cm程度であり、デバイスを実用化するには小さ過ぎるという問題がある。

【0012】この高温、高圧中でのGaN結晶成長の問題点を解決する手法として、文献「Chemistry of Materials Vol.9 (1997) p.413-416」(以下、第4の従来技術と称す)には、Naをフラックスとして用いたGaN結晶成長方法が提案されている。この方法は、フラックスとしてのアジ化ナトリウム(NaN<sub>3</sub>)と金属Gaとを原料として、ステンレス製の反応容器(容器内寸法;内径=7.5mm、長さ=100mm)に窒素雰囲気中で封入し、その反応容器を600~800℃の温度で24~100時間保持することにより、GaN結晶を成長させるものである。この第4の従来技術の場合には、600~800℃程度の比較的低温での結晶成長が可能であり、容器内圧力も高々100kg/cm<sup>2</sup>程度と第3の従来技術に比較して圧力を低くできる点の特徴である。しかし、この方法の問題点としては、得られる結晶の大きさが1mmに満たない程度に小さい点である。この程度の大きさではデバイスを実用化するには第3の従来技術の場合と同様に小さすぎる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、第1や第2の従来技術の問題点である工程を複雑化させることなく、第3の従来技術の問題点である高価な反応容器を用いることなく、かつ第3や第4の従来技術の問題点である結晶の大きさが小さくなることなく、高性能の発光ダ

イオードやLD等のデバイスを作製するための実用的な大きさのIII族窒化物結晶および半導体デバイスを提供し、また、このようなIII族窒化物結晶を成長させることの可能な結晶成長方法および結晶成長装置を提供することを目的としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、反応容器内で、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中あるいは金属融液表面において、少なくともIII族金属元素を含む物質と少なくとも窒素元素を含む物質とから、III族金属元素と窒素元素とにより構成されるIII族窒化物を結晶成長させることを特徴としている。

【0015】また、請求項2記載の発明は、請求項1記載の結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中或いは金属融液表面に、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物からIII族金属成分が供給されることを特徴としている。

【0016】また、請求項3記載の発明は、請求項2記載の結晶成長方法において、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物を、反応容器の外部より供給することを特徴としている。

【0017】また、請求項4記載の発明は、請求項2記載の結晶成長方法において、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中に含まれていることを特徴としている。

【0018】また、請求項5記載の発明は、請求項2乃至請求項4のいずれか一項に記載の結晶成長方法において、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、III族窒化物結晶が成長する領域とは空間的に分離した領域に存在することを特徴としている。

【0019】また、請求項6記載の発明は、請求項5記載の結晶成長方法において、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が存在する領域の温度と、III族窒化物結晶が成長する領域の温度とが異なっていることを特徴としている。

【0020】また、請求項7記載の発明は、請求項2乃至請求項6のいずれか一項に記載の結晶成長方法において、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、III族窒化物結晶が成長する温度付近で分解あるいは溶解もしくは金属融液中に溶解することを特徴としている。

【0021】また、請求項8記載の発明は、請求項2乃至請求項7のいずれか一項に記載の結晶成長方法において、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、III族金属元素と他の元素とにより構成される合金であることを特徴としている。

【0022】また、請求項9記載の発明は、請求項1乃至請求項8のいずれか一項に記載の結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金属がアルカリ金属であることを特徴としている。

【0023】また、請求項10記載の発明は、請求項9記載の結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金属であるアルカリ金属がNaであることを特徴としている。

【0024】また、請求項11記載の発明は、請求項1乃至請求項10のいずれか一項に記載の結晶成長方法を用いてIII族窒化物結晶の結晶成長を行うことを特徴としている。

【0025】また、請求項12記載の発明は、請求項1乃至請求項10のいずれか一項に記載の結晶成長方法を用いて結晶成長させたIII族窒化物結晶である。

【0026】また、請求項13記載の発明は、請求項12記載のIII族窒化物結晶を用いて作製された半導体デバイスである。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。本発明は、反応容器内で、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中あるいは金属融液表面において、少なくともIII族金属元素(例えば、Ga(ガリウム))を含む物質と少なくとも窒素元素を含む物質とから、III族金属元素と窒素元素とにより構成されるIII族窒化物を結晶成長させることを特徴としている。

【0028】より詳細に、反応容器は、III族窒化物が結晶成長できるように温度制御可能となっている。また、反応容器内には、低融点かつ高蒸気圧の金属があり、この低融点かつ高蒸気圧の金属は、III族窒化物が結晶成長可能な温度領域で融液となっている。この温度制御された反応容器内で、低融点かつ高蒸気圧の金属が融液となっており、その金属融液中あるいは金属融液表面でIII族金属元素と窒素元素とにより構成されるIII族窒化物結晶が成長する。ここで、少なくともIII族金属元素を含む物質と、少なくとも窒素元素を含む物質とが、III族窒化物の原料となっている。

【0029】また、本発明は、上述のIII族窒化物結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中或いは金属融液表面に、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物からIII族金属成分が供給されることを特徴としている。

【0030】ここで、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物から供給されたIII族金属成分が、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中或いは金属融液表面で、少なくとも窒素元素を含む物質と反応することで、III族窒化物結晶が成長する。

【0031】なお、以下では、低融点かつ高蒸気圧の金属がNaであり、少なくともIII族金属元素を含む物質が金属Gaであるとして説明する。

【0032】図1は本発明に係る結晶成長装置の構成例

を示す図である。図1の例では、反応容器101内には、低融点かつ高蒸気圧の金属としてのNaと、少なくともIII族金属元素を含む物質としての金属Gaとが收容され、それらはIII族窒化物結晶が成長する温度領域で混合融液102を形成している。

【0033】また、反応容器101内の空間領域には、少なくとも窒素元素を含む物質として窒素ガス(N<sub>2</sub>)103が充填されている。この窒素ガス103は、窒素供給管104を通して、反応容器101外から供給可能な状態となっており、窒素圧力を調整するために、図1の装置では、圧力調整機構105が設けられている。この圧力調整機構105は、例えば、圧力センサー及び圧力調整弁等により構成されており、この圧力調理機構105によって、反応容器101内の窒素圧力は、例えば50気圧に制御されている。

【0034】また、反応容器101には、結晶成長可能な温度に制御可能な加熱装置106が具備されている。加熱装置106により反応容器101内をIII族窒化物結晶が成長する温度(例えば750℃)に制御することで、低融点かつ高蒸気圧の金属であるNaとIII族金属原料であるGaとの混合融液102が形成されるようになっている。このとき、混合融液102からIII族金属であるGaが供給され、加熱装置106によって反応容器101内を成長温度に一定保持することで、III族窒化物としてのGaN結晶が混合融液中107及び混合融液表面108で結晶成長するようになっている。

【0035】このように、図1の結晶成長装置では、NaとGaの混合融液中107及び混合融液表面108で、窒素ガス或いは窒素ガスから供給された融液中の窒素成分とGaとが反応することで、継続的なGaN結晶が成長し、結晶サイズの大きなものを得ることが可能となる。

【0036】また、図2は本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図である。なお、図2において、図1と同様の箇所には同じ符号を付している。

【0037】図2の構成例では、反応容器101の外部にGaとNaの混合融液の融液ホルダー211があり、この融液ホルダー211はGaとNaの混合物が融液として存在できる温度に保持されている。この融液ホルダー211の上部の圧力供給管212から窒素ガスによって、反応容器101内の圧力より高い圧力を供給することで、融液ホルダー211に保持されているGaとNaの混合融液を、融液ホルダー供給管213を介して、反応容器101内部に供給可能になっている。

【0038】このように、図2の構成例では、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物を(例えば、GaとNaの混合融液を)、反応容器101の外部から供給可能となっている。ここで、反応容器101の外部より供給されるIII族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物は、制御さ

れた量のみ反応容器101内に供給可能となっている。

【0039】このように、GaとNaの混合融液を反応容器101の外部から供給することで、図1の説明で述べた継続的なGaN結晶の成長に加えて、Gaの反応容器101内での量を一定に保持することが可能となり、GaN結晶を一層安定して成長させることができる。

【0040】なお、図2の例では、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物を反応容器101の外部より供給するようにしているが、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物を外部より供給するのではなく、図1に示したように、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物を、反応容器101内に最初から存在させても良い。この場合、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物であるGaとNaの混合融液が最初から反応容器101内に存在することで(III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中に含まれていることで)、安定的に外乱が少なく結晶成長が継続し、結晶欠陥の少ないGaN結晶を成長することが可能となる。

【0041】換言すれば、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、III族窒化物結晶が成長する領域と空間的に分離した領域に存在していれば良い。

【0042】図3は本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図である。なお、図3において、図1と同様の箇所には同じ符号を付している。

【0043】図3の構成例が図1の構成例と異なるところは、図3の構成例では、反応容器101の加熱装置を、III族窒化物結晶が成長する領域を加熱する第一の加熱装置106と、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が存在する領域311を加熱する第二の加熱装置312とに分離している点である。

【0044】図3の例では、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物として、GaとNaの金属間化合物を用いており、その金属間化合物はIII族窒化物結晶が成長する領域から分離された領域311に存在している。この金属間化合物を加熱する第二の加熱装置312は、結晶成長する領域を加熱する第一の加熱装置106と分離していることで、独立的に温度制御が可能である。

【0045】換言すれば、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が存在する領域の温度と、III族窒化物結晶が成長する領域の温度とを異なったものにすることができる。

【0046】なお、上述の例では、第一の加熱装置106と第二の加熱装置312が分離制御する構造となっているが、加熱装置は必ずしも分離されている必要はな

く、加熱装置が一つでIII族窒化物結晶を成長させる領域の温度と、III族元素と他の元素とにより構成される混合物若しくは化合物が存在する領域の温度とを相違させる構造となっていれば良い。

【0047】具体的に、結晶成長領域を結晶成長温度として例えば750℃に第一の加熱装置106で加熱し、金属間化合物が存在する領域311を第二の加熱装置312で530℃に保持する。この状態では、領域311に存在する金属間化合物から徐々にIII族金属成分であるGaが、GaとNaの混合融液102中に溶出し、III族窒化物としてGaN結晶が混合融液中107および混合融液表面108で結晶成長する。ここで、GaとNaの金属間化合物からIII族金属成分であるGaが徐々に溶け出すことで、安定的に良質なIII族窒化物結晶を継続的に成長させることが可能となる。

【0048】このように、図3の構成例では、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物は、III族窒化物結晶が成長する領域107、108とは離れた領域311にあり、III族金属成分は、このIII族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が存在する領域311から、III族窒化物結晶が成長する領域107、108に供給される。このIII族窒化物結晶が成長する領域107、108に供給されたIII族金属成分と窒素元素を含む窒素成分とが反応することで、III族窒化物結晶を安定的に継続して成長させることができる。

【0049】また、上述の例では、III族窒化物結晶を成長させる領域107、108の温度と、III族元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が存在する領域311の温度とが異なっている場合について説明したが、本発明は、これら二つの領域の温度が異なっていなくても、空間的に二つの領域が分離されていれば良い。

【0050】換言すれば、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、III族窒化物結晶が成長する領域と空間的に分離した領域に存在していれば良い。

【0051】図4は本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図である。図4の構成例では、反応容器401内には、低融点かつ高蒸気圧の金属としてNaがあり、NaはIII族窒化物結晶が成長する温度領域でNa融液402となっている。また、反応容器401の下部には、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物として、例えばGaN409があり、GaN409はNa融液402で覆われている。

【0052】また、反応容器401内の空間領域には、少なくとも窒素元素を含む物質として窒素ガス(N<sub>2</sub>)403が充填されている。この窒素ガス403は、窒素供給管404を通して、反応容器401の外部から供給可能となっている。この時、窒素圧力を調整するため

に、圧力調整機構405が設けられている。なお、この圧力調整機構405は圧力センサー及び圧力調整弁等から構成されている。この圧力調整機構405によって、反応容器401内の窒素圧力は、例えば50気圧に制御されている。

【0053】また、反応容器401には、結晶成長可能な温度に制御できるように加熱装置406が具備されている。加熱装置406によりIII族窒化物結晶が成長する温度(例えば750℃)に反応容器401内を制御することで、低融点かつ高蒸気圧の金属であるNaが融液402となっており、このとき、GaN409は分解し、そこから徐々にGaが供給され、反応容器401内の温度を加熱装置406によって結晶成長温度に一定保持することで、III族窒化物としてのGaN結晶が混合融液中407および混合融液表面408で結晶成長する。

【0054】ここで用いるGaN409は原料としてのものであり、単結晶のみならず、多結晶、非晶質でも良い。また、結晶性のものでも結晶欠陥が多いものや結晶サイズの小さいもの等のそのままでは基板として用いることが困難なものでも良い。従って、良質の基板として使用可能なサイズのGaN結晶を低コストで得ることが可能となる。

【0055】このように、図4の構成例では、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物を、III族窒化物結晶が成長する温度付近で分解あるいは溶融もしくは金属融液中に溶解させるようにしている。これにより、III族金属成分が、III族窒化物の結晶成長する領域に供給され、窒素成分と反応することで、III族窒化物結晶を成長させることができる。

【0056】そして、本発明では、上述したような結晶成長方法、結晶成長装置により結晶成長させたIII族窒化物結晶を用いて、III族窒化物半導体デバイスを作製することができる。

【0057】図5は本発明に係る半導体デバイスの構成例を示す図である。なお、図5の例では、半導体デバイスは半導体レーザとして構成されている。図5を参照すると、この半導体デバイスは、上述したような仕方で結晶成長させたIII族窒化物結晶(図5の例では、GaN結晶)を用いたn型GaN基板501上に、n型AlGaNクラッド層502、n型GaNガイド層503、InGaN MQW(多重量子井戸)活性層504、p型GaNガイド層505、p型AlGaNクラッド層506、p型GaNコンタクト層507が順次に結晶成長されている。この結晶成長方法としては、MOVPE(有機金属気相成長)法やMBE(分子線エピタキシー)法等の薄膜結晶成長方法を用いることができる。

【0058】次いで、GaN、AlGaN、InGaNの積層膜にリッジ構造を形成し、SiO<sub>2</sub>絶縁膜508をコンタクト領域のみ穴開けした状態で形成し、上部及

び下部に各々 p 側オーミック電極 Al/Ni 509 及び n 側オーミック電極 Al/Ti 510 を形成して、図 5 の半導体デバイス (半導体レーザ) が構成される。

【0059】この半導体レーザの p 側オーミック電極 Al/Ni 509 及び n 側オーミック電極 Al/Ti 510 から電流を注入することで、この半導体レーザは発振し、図 5 の矢印 A の方向にレーザ光を出射させることができる。

【0060】この半導体レーザは、本発明の III 族窒化物結晶 (GaN 結晶) を基板 501 として用いているため、半導体レーザデバイス中の結晶欠陥が少なく、大出力動作且つ長寿命のものとなっている。また、GaN 基板 501 は n 型であることから、基板 501 に直接電極 510 を形成することができ、第一の従来技術 (第 6 図) のように p 側と n 側の 2 つの電極を表面からのみ取り出すことが必要なく、低コスト化を図ることが可能となる。更に、光出射端面を劈開で形成することが可能となり、チップの分離と併せて、低コストで高品質なデバイスを実現することができる。

【0061】なお、上述の各例では、低融点かつ高蒸気圧の金属としてアルカリ金属である Na を用いているが、Na に限らず、K 等を用いることもできる。すなわち、低融点かつ高蒸気圧の金属としては、III 族窒化物結晶を成長させる温度において、融液となっているものであれば、Na 以外のアルカリ金属を用いることもできる。

【0062】また、上述の例では、少なくとも III 族金属元素を含む物質として、Ga を用いているが、Ga に限らず、Al や In 等の単体の金属、あるいはそれらの混合物、合金等を用いることもできる。

【0063】また、上述の例では、少なくとも窒素元素を含む物質として窒素ガスを用いているが、窒素ガスに限らず、NH<sub>3</sub> 等のガスや Na<sub>3</sub>N 等の固体を用いることもできる。

【0064】また、上述の各例では、III 族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物として、GaN を用いたが、GaN に限らず、AlN や InN 等の他の III 族窒化物を用いることもできる。

【0065】また、III 族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物としては、GaN や AlN、InN 等の III 族窒化物に限らず、例えば Ga と Na の金属間化合物を用いて、III 族窒化物として例えば GaN を結晶成長させても良い。この場合、Ga と Na の金属間化合物は、GaN が結晶成長する温度 (例えば 750℃) 付近では分解しており、III 族金属成分としての Ga が結晶成長領域に供給可能である。また、III 族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物としては、上述したものに限らず、III 族金属元素と他の元素とにより構成される合金であっても良い。

【0066】具体的には、III 族金属元素と他の元素から構成される混合物もしくは化合物として、Ga と Na の金属間化合物、あるいは Ga と K の金属間化合物を挙げることができる。また、他の合金として、Ga と Fe の合金、Ga と Cu の合金、Ga と Mn の合金、Ga と Cr の合金、Ga と Co の合金を挙げることができる。例えば Ga と Fe の合金の場合には、成長温度が 750 ~ 850℃ で分解することから、III 族金属成分である Ga が結晶成長領域に供給可能となる。

# 10 【0067】

【発明の効果】以上に説明したように、請求項 1 乃至請求項 11 記載の発明によれば、反応容器内で、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中あるいは金属融液表面において、少なくとも III 族金属元素を含む物質と少なくとも窒素元素を含む物質とから、III 族金属元素と窒素元素とにより構成される III 族窒化物を結晶成長させるようになっており、低融点かつ高蒸気圧の金属融液を用い、この金属融液中あるいは金属融液表面で結晶成長させることにより、高品質の結晶成長に必要なかつ適切な量の III 族金属成分を持続的に供給することが可能となる。その結果、低コストで結晶欠陥の少ない大型、高品質の III 族窒化物結晶の成長が実現できる (高品質で大型の結晶を育成するためには、適切な量の III 族金属成分を結晶が成長する場に持続的に供給することが必要であり、結晶成長の場として金属融液を用いることで、このことが実現できる)。すなわち、前述した第 1 や第 2 の従来技術の問題点である工程を複雑化させることなく、第 3 の従来技術の問題点である高価な反応容器を用いることなく、かつ第 3 や第 4 の従来技術の問題点である結晶の大きさが小さくなることなく、高性能の発光ダイオードや LD 等のデバイスを作製するための実用的な大きさの III 族窒化物結晶および半導体デバイスを提供することができる。

【0068】特に、請求項 2 記載の発明では、請求項 1 記載の結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中或いは金属融液表面に、III 族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物から III 族金属成分が供給されることで、請求項 1 の作用効果に加えて、徐々に安定的に III 族金属成分を結晶成長領域に供給でき、これにより、結晶欠陥が少なく、結晶品質の高い III 族窒化物結晶が実現できる。

【0069】また、請求項 3 記載の発明では、III 族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物を、反応容器の外部より供給することで、請求項 1、請求項 2 の作用効果に加えて、さらに、継続的な III 族金属成分の供給が可能となる。従って、より大面積の III 族窒化物結晶を高品質で継続的に成長させることが可能となる。

【0070】また、請求項 4 記載の発明では、III 族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化

化合物が、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中に含まれていることで、請求項 1、請求項 2 の作用効果に加えて、結晶品質の高い III 族窒化物結晶の成長をスムーズに開始させることができる。その結果、結晶成長初期の種結晶の結晶品質が高く（結晶欠陥が少なく）、それを元に高品質の III 族窒化物結晶を成長させることが可能となる。

【0071】また、請求項 5 記載の発明では、III 族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、III 族窒化物結晶が成長する領域と空間的に分離した領域に存在することで、請求項 1～請求項 4 の作用効果に加えて、一層安定的に III 族金属成分を結晶成長領域に供給することができ、より結晶品質の高い III 族窒化物結晶を成長させることが可能となる。

【0072】また、請求項 6 記載の発明では、III 族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が存在する領域の温度と、III 族窒化物結晶が成長する領域の温度とが異なっていることで、請求項 5 の作用効果に加えて、一層安定的に III 族金属成分を結晶成長領域に供給することができる。即ち、前述の混合物もしくは化合物が存在する領域から結晶成長領域にかけて、温度が変化していることから、III 族金属成分は徐々に濃度が低くなり、継続的な III 族金属成分の拡散が可能となる。

【0073】また、請求項 7 記載の発明では、III 族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、III 族窒化物結晶が成長する温度付近で分解あるいは溶解もしくは金属融液中に溶解することで、請求項 1～請求項 6 の作用効果に加えて、III 族金属成分を安定的に結晶成長領域に供給することができる。その結果、結晶品質の高い III 族窒化物結晶を成長させることが可能となる。

【0074】また、請求項 8 記載の発明では、III 族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、III 族金属元素と他の元素とにより構成される合金であることで、請求項 1～請求項 7 の作用効果に加えて、合金として存在している時には安定であり、より一層安定的に III 族金属成分を III 族窒化物結晶が成長する領域に供給可能となる。その結果、より一層結晶品質の高い III 族窒化物結晶を成長させることが可能となる。

【0075】また、請求項 9 記載の発明では、低融点かつ高蒸気圧の金属がアルカリ金属であることで、請求項 1～請求項 8 の作用効果に加えて、アルカリ金属がより低融点であるために、低い温度で III 族窒化物結晶を成長させることが可能となる。

【0076】また、請求項 10 記載の発明では、低融点かつ高蒸気圧の金属であるアルカリ金属が Na であることで、請求項 9 の作用効果に加えて、高純度かつ低コストで材料を入手することができ、更に取り扱いも比較的

容易であり、安全性が高い。

【0077】また、請求項 12 記載の発明によれば、請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか一項に記載の結晶成長方法を用いて III 族窒化物結晶を結晶成長することで、半導体デバイスを作製することが可能な程度の大きく、かつ結晶品質の高い III 族窒化物結晶を、低コストで提供することが可能となる。

【0078】また、請求項 13 記載の発明によれば、請求項 12 記載の III 族窒化物結晶を用いて半導体デバイスを作製することで、高性能なデバイスを低コストで実現できる。すなわち、この III 族窒化物結晶は、前述のように、結晶欠陥の少ない高品質な結晶であり、この III 族窒化物結晶を用いて、デバイスを作製し、あるいは、III 族窒化物の薄膜結晶成長用の基板として用いて、薄膜成長からデバイス作製を行うことで、高性能なデバイスが実現できる。なお、ここで言う高性能とは、例えば半導体レーザや発光ダイオードの場合には、従来実現できていない高出力かつ長寿命なものであり、電子デバイスの場合には低消費電力、低雑音、高速動作、高温動作可能なものであり、受光デバイスとしては低雑音、長寿命等のものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る結晶成長装置の構成例を示す図である。

【図 2】本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図である。

【図 3】本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図である。

【図 4】本発明に係る結晶成長装置の他の構成例を示す図である。

【図 5】本発明に係る半導体デバイスの構成例を示す図である。

【図 6】従来のレーザダイオードを示す図である。

#### 【符号の説明】

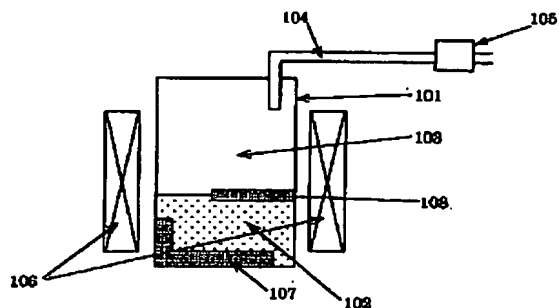
101	反応容器
102	混合融液
103	窒素ガス
104	窒素供給管
105	圧力調整機構
106	加熱装置（第一の加熱装置）
211	融液ホルダー
212	圧力供給管
213	融液ホルダー供給管
311	混合物もしくは化合物が存在する領域
312	第二の加熱装置
401	反応容器
402	融液
409	GaN
403	窒素ガス
404	窒素供給管



15

- 405 圧力調整機構  
 406 加熱装置  
 501 n型Ga<sub>0.5</sub>N基板  
 502 n型AlGa<sub>0.3</sub>Nクラッド層  
 503 n型Ga<sub>0.5</sub>Nガイド層  
 504 InGa<sub>0.5</sub>N MQW(多重量子井戸)活性層

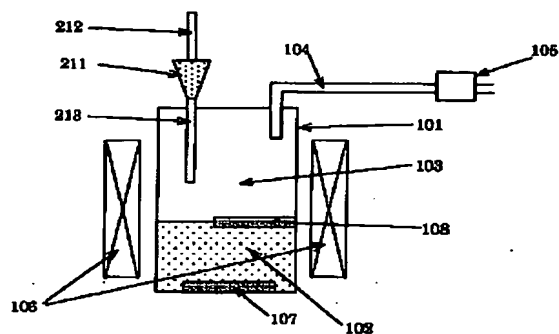
【図1】



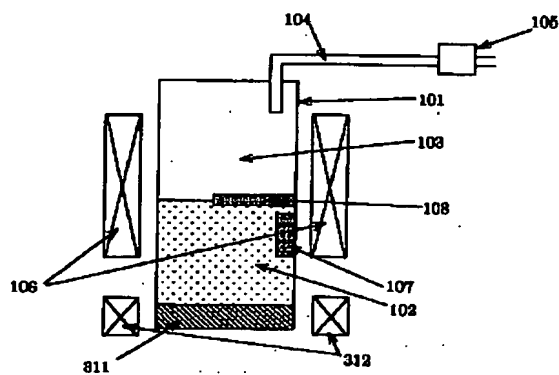
16

- 505 p型Ga<sub>0.5</sub>Nガイド層  
 506 p型AlGa<sub>0.3</sub>Nクラッド層  
 507 p型Ga<sub>0.5</sub>Nコンタクト層  
 508 SiO<sub>2</sub>絶縁膜  
 509 p側オーミック電極Al/Ni  
 510 n側オーミック電極Al/Ti

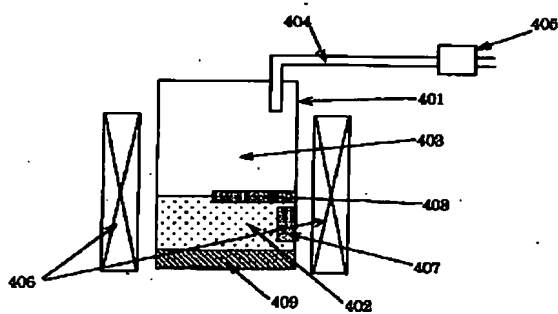
【図2】



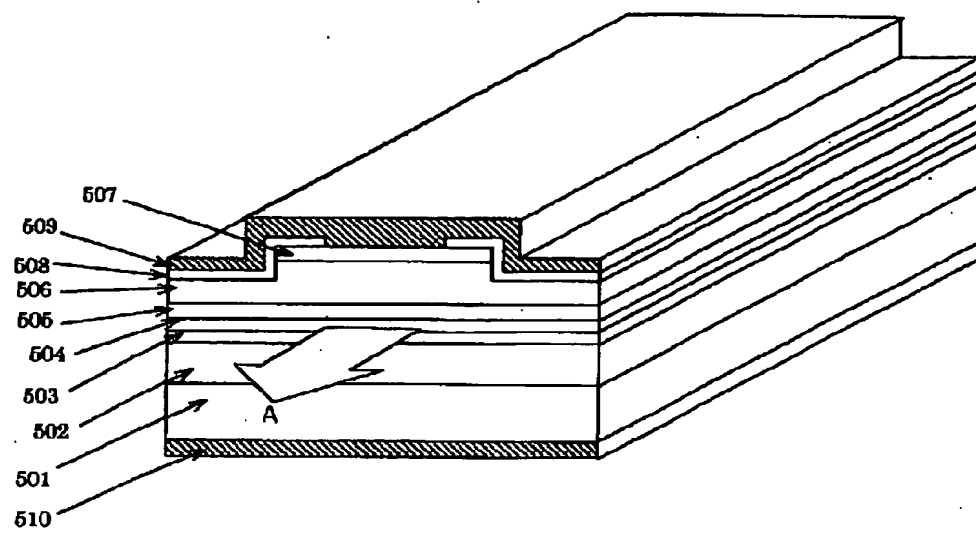
【図3】



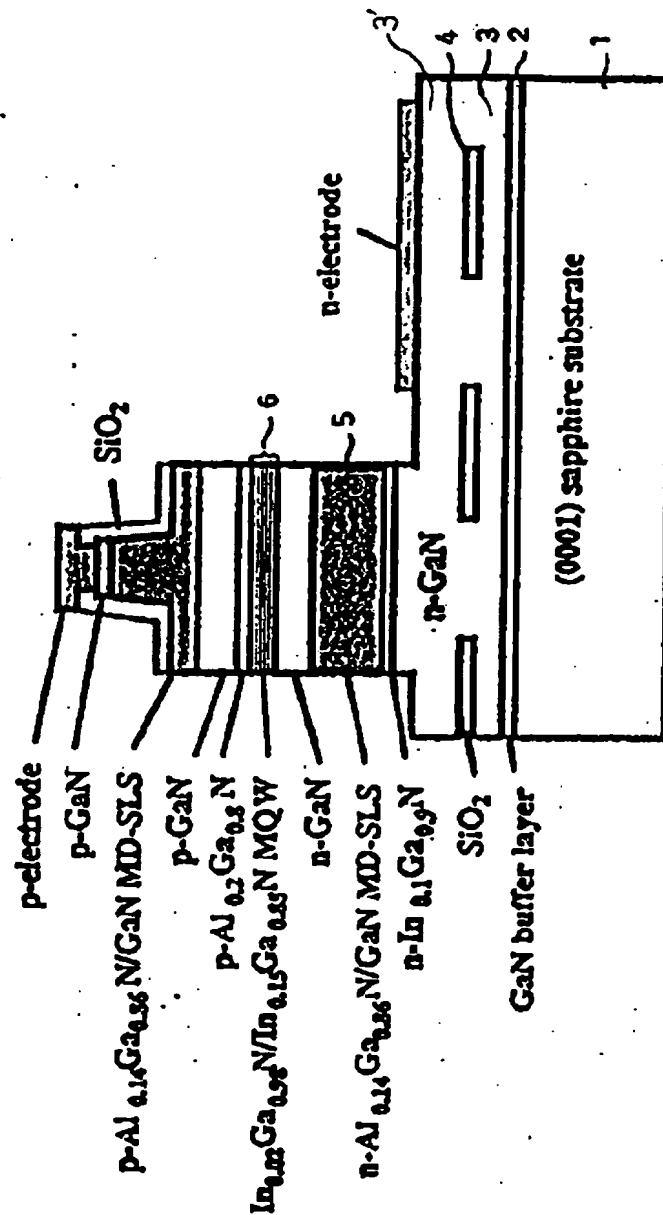
【図4】



【図 5】



【図6】



フロントページの続き

(72) 発明者 皿山 正二  
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 島田 昌彦  
宮城県仙台市青葉区貝ヶ森 3-29-5

(72) 発明者 山根 久典  
宮城県仙台市宮城野区鶴ヶ谷 1-12-4

F ターム (参考) 4G077 BE11 BE15 CC04 CC10 HA02  
HA06 HA12  
5F041 AA31 AA40 CA05 CA34 CA40  
CA63 CA65 CA83  
5F053 AA03 AA32 BB04 DD20 FF02  
GG01 HH04 HH05 JJ01 JJ03  
LL03 RR03  
5F073 AA13 AA45 AA74 CA07 CB02  
CB22 DA02 EA29

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第2区分  
 【発行日】平成18年3月30日(2006.3.30)

【公開番号】特開2001-102316(P2001-102316A)  
 【公開日】平成13年4月13日(2001.4.13)  
 【出願番号】特願平11-277045  
 【国際特許分類】

H O 1 L 21/208 (2006.01)  
 C 3 0 B 29/38 (2006.01)  
 H O 1 L 33/00 (2006.01)  
 H O 1 S 5/323 (2006.01)

【F I】

H O 1 L 21/208 D  
 C 3 0 B 29/38 D  
 H O 1 L 33/00 C  
 H O 1 S 5/323

【手続補正書】  
 【提出日】平成18年2月8日(2006.2.8)  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】  
 【請求項1】

反応容器内で、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中あるいは金属融液表面において、少なくともIII族金属元素を含む物質と少なくとも窒素元素を含む物質とから、III族金属元素と窒素元素とにより構成されるIII族窒化物を結晶成長させることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項2】

請求項1記載の結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中或いは金属融液表面に、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物からIII族金属成分が供給されることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項3】

請求項2記載の結晶成長方法において、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物を、反応容器の外部より供給することを特徴とする結晶成長方法。

【請求項4】

請求項2記載の結晶成長方法において、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、低融点かつ高蒸気圧の金属融液中に含まれていることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項5】

請求項2乃至請求項4のいずれか一項に記載の結晶成長方法において、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、III族窒化物結晶が成長する領域とは空間的に分離した領域に存在することを特徴とする結晶成長方法。

【請求項6】

請求項5記載の結晶成長方法において、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が存在する領域の温度と、III族窒化物結晶が成長する領域の温度とが異なっていることを特徴とする結晶成長方法。

## 【請求項 7】

請求項 2 乃至請求項 6 のいずれか一項に記載の結晶成長方法において、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、III族窒化物結晶が成長する温度付近で分解あるいは溶融もしくは金属融液中に溶解することを特徴とする結晶成長方法。

## 【請求項 8】

請求項 2 乃至請求項 7 のいずれか一項に記載の結晶成長方法において、III族金属元素と他の元素とにより構成される混合物もしくは化合物が、III族金属元素と他の元素とにより構成される合金であることを特徴とする結晶成長方法。

## 【請求項 9】

請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか一項に記載の結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金属がアルカリ金属であることを特徴とする結晶成長方法。

## 【請求項 10】

請求項 9 記載の結晶成長方法において、低融点かつ高蒸気圧の金属であるアルカリ金属が Na であることを特徴とする結晶成長方法。

## 【請求項 11】

請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか一項に記載の結晶成長方法を用いてIII族窒化物結晶の結晶成長を行うことを特徴とする結晶成長装置。

## 【請求項 12】

請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか一項に記載の結晶成長方法を用いて結晶成長させたIII族窒化物結晶。

## 【請求項 13】

請求項 12 記載のIII族窒化物結晶を用いて作製された半導体デバイス。

## 【請求項 14】

III族金属元素とアルカリ金属とを含む混合融液を保持する工程と、  
窒素元素を含む物質を前記混合融液に供給する工程とを備えるIII族窒化物結晶の製造方法。

## 【請求項 15】

前記混合融液中または前記混合融液表面でIII族窒化物結晶を成長させる工程をさらに備える、請求項 14 に記載のIII族窒化物結晶の製造方法。

## 【請求項 16】

前記混合融液を保持する容器内の圧力を調整する工程をさらに備える、請求項 14 または請求項 15 に記載のIII族窒化物結晶の製造方法。

## 【請求項 17】

前記混合融液を保持する容器内の温度を調整する工程をさらに備える、請求項 14 から請求項 16 のいずれか1項に記載のIII族窒化物結晶の製造方法。

## 【請求項 18】

前記III族金属元素は、ガリウムであり、  
前記アルカリ金属は、ナトリウムである、請求項 14 から請求項 17 のいずれか1項に記載のIII族窒化物結晶の製造方法。

## 【請求項 19】

前記窒素元素を含む物質は、窒素ガスである、請求項 14 から請求項 18 のいずれか1項に記載のIII族窒化物結晶の製造方法。

## 【請求項 20】

III族窒化物結晶からなる基板を備える半導体デバイス。

## 【請求項 21】

当該半導体デバイスは、光デバイスである、請求項 20 に記載の半導体デバイス。

## 【請求項 22】

当該半導体デバイスは、電子デバイスである、請求項 20 の記載の半導体デバイス。

## 【請求項 23】

ⅠⅠⅠ族金属元素とアルカリ金属とを含む混合融液を保持する反応容器と、

ⅠⅠⅠ族窒化物結晶が成長する領域を加熱する第１の加熱装置と、

前記ⅠⅠⅠ族金属元素と他の元素とにより構成される混合物または化合物が存在する領域を加熱する第２の加熱装置とを備え、

前記第１および第２の加熱装置は、それぞれ、前記ⅠⅠⅠ族窒化物結晶が成長する領域および前記混合物または化合物が存在する領域を異なる温度に加熱する、結晶成長装置。